



TITLE:

遷移金属合金の磁性と電子構造  
(g)【磁性】,第42回 物性若手夏の学  
校(1997年度))

AUTHOR(S):

佐久間, 昭正

---

CITATION:

佐久間, 昭正. 遷移金属合金の磁性と電子構造(g)【磁性】,第42回 物性  
若手夏の学校(1997年度)). 物性研究 1997, 69(3): 505-514

ISSUE DATE:

1997-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96225>

RIGHT:

## 「遷移金属合金の磁性と電子構造」

日立金属(株)磁性材料研究所

佐久間 昭正

### 1. はじめに

金属強磁性の出現機構とその安定性は、長い間、固体電子論の重要課題の一つとして様々な角度から研究が行われてきたことはご存じの通りですが、(高温超伝導体の発見を契機とする)強相関電子系に関する研究と歩調を合わせるように、特にここ数年大きな進展を見せているようです。私のように、強磁性材料を「なりわい」とするメーカーで禄を食(窃)んでいる人間にとって、これは大変歓迎すべきことで、分からないながらも勉強しようと努めているところであります。このような研究の流れの一つは、(bipartite構造など)特殊な格子構造を考えることで平坦(に近い)バンドを含み持つハバード模型を想定し、その強磁性状態に関する厳密な議論を展開しようという立場<sup>1, 2, 3)</sup>で、もう一つは軌道縮退を考慮して原子内交換相互作用を重要視するという立場<sup>4, 5, 6)</sup>です。後者のモデルでは、軌道の一部を局在化させれば二重交換相互作用<sup>7, 8, 9)</sup>が実現され、ある意味では強磁性相互作用を有する近藤格子系或いは一般化されたs-d系と見なすことができます。これらの強磁性を主張するモデルの特徴は、電子相関の存在以外に、一電子状態が“複数”のバンドから構成され、且つそれらが局在性(もしくは弱い遍歴性)および非局在性といったように“異なる性格”を有していることのようにです。但し、前述した二つの立場では当然強磁性発生の仕掛けは異なっているので注意を要します。

さて、実際の遷移金属合金(希土類元素との合金も含む)ではどうなのでしょう。これは全く一筋縄では行かず、ましてや上記のような単純化されたモデルで整理しきれないことは磁性の専門家でもなくとも容易に想像がつくところです。定量的には、密度汎関数理論に基づくバンド計算が大きな成功をおさめ、多くの物質の磁気特性が再現されていますが、磁性の起源をズームアップすることは依然困難で、隔靴搔痒の感を拭えません。もっとも、上で触れたハバード模型やs-d模型はどちらかというと遷移金属酸化物や一部の希土類化合物等のようなバンド計算が最も苦手とする系(強相関電子系)を活躍の舞台としているわけで、これらの系に対する物理的な理解は“ちゃんと”進んでいるようです。そこで、実用材として多く取りあげられている遷移金属合金についても、その磁性の仕掛けに関して少しでも知見を得て、新材料開発の指針を持ち(一発当てて一儲けし)たい、というのが筆者のささやかな願いであります。

磁性体にとって磁気モーメントは最も重要な量であり、実用的には大きい値が望まれます。例えばMn系合金の3d電子数はd軌道の数に近い(half-filledに近い)ため、フント結合さえ働けば原子の磁気モーメントとしては遷移金属元素としては最大の値が期待されます。しかし、ハバード模型の示す描像を取って遷移金属合金に照らして言えば、電子数がhalf-filledに近いゆえに、多くのMn合金は反強磁性を好み、そのスピン構造は複雑な場合が多いといえます。更に(3次元)ハバード模型の平均場解の教えるところによれば、キャリア数の変化によってhalf-filledからずらせば

(電子相関が強い領域では) 強磁性が期待されるので、組み合わせの元素に矛先を向けてみます。すると気が付くことは、B, C, NあるいはAl, Ga, Geといったp準位を価電子軌道とする非磁性元素との組合せでは強磁性を示すものが多く見受けられ、遷移金属元素との組合せはむしろ反強磁性を安定化している場合が多いということです。即ち、価電子帯がd軌道だけによる構成より、p軌道が混ざった方が強磁性に有利に働いているように思われるわけです。これは単なるキャリア数の変化ということで整理しきれることではないように思われます。もちろん、合金化の効果として最も大きいのは電子の移動と混成による軌道の分裂ですが、最初に述べた”価電子帯が異なる性格を有する複数の軌道から構成されることが強磁性に有利”ということとあながち無関係ではないようにも思われるわけです。

本セミナーではこの辺りの事情について筆者が最近感じていることを、Mn合金の計算結果を基に議論してみたいと思います。但し、計算結果はそのまま参考にして頂くとしても、このような実際の物質の強磁性の起源に関する議論はもちろん私個人の解釈の域を出ませんので、みなさんにお配りするこの資料では、より多くの方のお役に立てるようにと思い、磁性体の電子構造の計算手続きに関する実務的な説明とそこから出てくる磁性の物理的な描像を中心に書かせて頂きたいと思います。また、著者の不勉強と未熟さのため、内容に不適切な表現あるいは引用に適正を欠く部分があるかと思われます。本稿を書くに当たっての小職の勇氣に免じてご海容下さい。まずは、磁性のモデルハミルトニアンとその扱い、そしてその筋の関係者のために第一原理バンド計算への展開についても述べてみたいと思います。

## 2. 磁性のモデルハミルトニアンとスピン分極バンド理論

話を分かりやすくするため、固体中の電子系の相互作用の骨格部分だけを残したハバード模型から出発しましょう。

$$H = - \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1)$$

ここで削ぎ落とされた軌道縮退や異なる軌道の電子間相互作用は、特に強磁性にとって大変重要な役割を担うのですが、その影響については随時説明していくとして、取り合えず混乱を避けるためこの単純なモデルから始めます。単純とはいえ、これでも現実的な計算を実行するのは大変困難ですので、第二項目に対して次の平均場近似を適用し—電子問題にブレイクダウンします。

$$n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rightarrow \langle n_{i\uparrow} \rangle n_{i\downarrow} + n_{i\uparrow} \langle n_{i\downarrow} \rangle - \langle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \rangle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} - c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \langle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \rangle \\ - \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle + \langle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \rangle \langle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \rangle \quad (2)$$

最後の2項は相互作用のエネルギーへの寄与を二度数えないよう設けられています。これは、基底状態の磁気構造を議論するうえで必要なのですが、簡単のため記述からは外しておくことにします。このとき(1)式は

$$H_{MF} = - \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_i \sum_{\sigma} v_i n_{i\sigma} - \sum_i B_i \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^{\dagger} \sigma_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma} \quad (3)$$

と表されます。ここに、

$$v_i = U \langle n_i \rangle / 2, \quad (4)$$

$$B_i = U \langle m_i \rangle / 2, \quad (5)$$

$\sigma$  : パウリ行列

であり、 $\langle n_i \rangle$ 、 $\langle m_i \rangle$  はそれぞれ次式で与えられます。

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &\equiv \langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle, \\ \langle m_i \rangle &\equiv m_i (\cos \phi_i \sin \theta_i, \sin \phi_i \sin \theta_i, \cos \theta_i), \\ m_i &= (\sigma_{ix}^2 + \sigma_{iy}^2 + \sigma_{iz}^2)^{1/2}, \\ \sigma_{ix} &= 2 \operatorname{Re} \langle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \rangle, \quad \sigma_{iy} = 2 \operatorname{Im} \langle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \rangle, \quad \sigma_{iz} = \langle n_{i\uparrow} \rangle - \langle n_{i\downarrow} \rangle, \\ \theta_i &= \cos^{-1}(\sigma_{iz}/m_i), \quad \phi_i = \tan^{-1}(\sigma_{iy}/\sigma_{ix}) \end{aligned} \quad (6)$$

$\langle n_{i\uparrow} \rangle$ 、 $\langle n_{i\downarrow} \rangle$ 、 $\langle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \rangle$  および  $\langle c_{i\downarrow}^{\dagger} c_{i\uparrow} \rangle$  が自己無撞着に決定されるべき量で、これらにより  $i$  サイトの磁気モーメントの長さ  $m_i$  とその方向  $(\theta_i, \phi_i)$  が求まります。ここで、サイト毎にスピンの方向を任意に表現できるのは、平均場の操作 (2) において  $\langle c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} \rangle$  等のスピンの  $x, y$  成分を取り入れたことによります。(3) 式中三項目の  $B_i$  は  $i$  サイトの電子に働く交換磁場 (分子場) に対応し、これによって発生する磁気モーメント  $\langle m_i \rangle$  に比例する量です。即ち、本近似において  $B_i$  は自分自身がもたらす磁気モーメントで自己無撞着に決定されるわけですが、経路積分の方法においてはこれを外場 (Hubbard-Stratonovich 変換における補助場) としてあらゆる  $\{B_i\}$  のセットを準備して作用  $S$  を評価する (例えば鞍点法) という作業を行います。この手続きに関しては Schulz の論文<sup>10)</sup> に詳しく述べられています。さて、基本的には (3) 式の段階で結晶の並進対称性を考慮し  $k$ -空間で計算を実行するのがスピンを考慮したバンド計算ということになり、密度汎関数法を適用する場合には交換相関エネルギーを  $E_{xc}$  として (形式的に)

$$v_i \rightarrow \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_i(r)} = \bar{v}_i(r) \quad (7)$$

$$B_i \rightarrow \frac{\delta E_{xc}}{\delta m_i(r)} = \Delta v_i(r) (\cos \phi_i \sin \theta_i, \sin \phi_i \sin \theta_i, \cos \theta_i) \quad (8)$$

$$\bar{v}(r) \equiv \frac{1}{2} (v_{\uparrow}(r) + v_{\downarrow}(r)) \quad (9)$$

$$\Delta v(r) \equiv \frac{1}{2} (v_{\uparrow}(r) - v_{\downarrow}(r)) \quad (10)$$

$$v_{\sigma}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_{\sigma}(r)} \quad (11)$$

と対応させることができます。これを (3) 式にそのまま用いるとバンド計算で解くべきハミルトニ

アンは（第二量子化の表示を用いずに）具体的に書くと

$$H_{MF} = \begin{bmatrix} -\Delta & 0 \\ 0 & -\Delta \end{bmatrix} + \sum_i \bar{v}_i(r) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \sum_i \Delta v_i(r) \begin{bmatrix} \cos \theta_i & \exp(-i\phi_i) \sin \theta_i \\ \exp(i\phi_i) \sin \theta_i & -\cos \theta_i \end{bmatrix} \quad (12)$$

ということになります。しかし、後述するように、これはバンド計算にとってあまり便利なかたちとは言えません。

### 3. 強磁性に対するキャリア濃度と過圧性の影響

さて、(3) 式から得られる2次元、3次元の単純格子における  $U-n$  面での磁気相図は概ね図1のようになり、強磁性相 (FM) は  $\langle n \rangle = 0$  と  $\langle n \rangle = 1$  のほぼ中間の位置で出現し、 $U$  の臨界値 ( $U_c$ ) のすぐ下では spiral 構造が実現されます。一般に、このような平均場近似から期待される  $U_c$  は  $10t$  のオーダーで、そう簡単には強磁性は実現されないようです。

そこで今度は、同じ (3) 式において仮に  $B_i$  中の  $\langle m_i \rangle$  が別の自由度からなる場合を考えてみましょう。これは具体的には  $\{m_i\}$  を長さ一定の古典スピン系とする  $s-d$  模型あるいは最近の表現を借りれば  $S \rightarrow \infty$  の強磁性近藤格子模型<sup>11)</sup> あるいは二重交換系といった模型を想定していただければいいでしょう。即ち、自由な古典スピン系にそれと交換結合する伝導電子系を張り合わせた模型になります。この系の磁気相図はこれまでの報告<sup>12-14)</sup> から推察すると一般に図2のようになるのではないかと思います。即ち、低電子濃度側で強磁性が容易に出現する状況が実現されるわけです。最も簡単な例として、2サイト1電子の場合を考えてみます。(3) 式は厳密に解けて、基底状態のエネルギーは

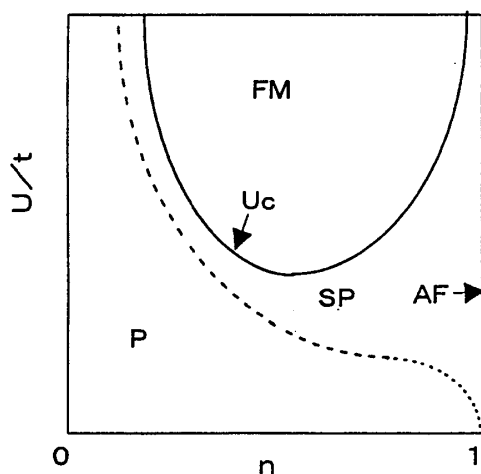


図1 2次元以上の単純格子ハバード模型における  $(U-n)$  面における磁気相図の模式図。  
P: 常磁性相、FM: 強磁性相、  
AF: 反強磁性相、SP: spiral構造

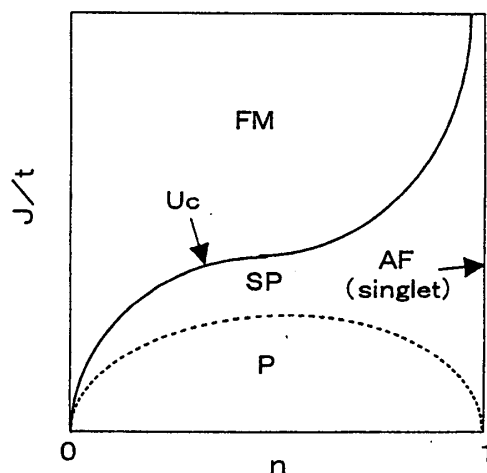


図2 二重交換系の  $(J-n)$  面における磁気相図の模式図。 $J$  は局在スピンと電子系の交換相互作用。

$$E_s = \frac{Un}{2} - \left( t^2 + \frac{U^2 m^2}{4} + t U m \cdot \cos\left(\frac{\theta_{12}}{2}\right) \right)^{1/2} \quad (13)$$

$$(t \equiv t_{12} > 0, n \equiv \langle n_1 \rangle = \langle n_2 \rangle, m \equiv m_1 = m_2)$$

となります。 $\theta_{12}$ は2つのサイト(1と2)の局在モーメント $m_1, m_2$ の相対角度で  $\cos \theta_{12} = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)$  で与えられます。(13)式は明らかに $\theta_{12} = 0$ で最小となり一個の伝導電子を介して2つの局在モーメントが平行に揃うことを示しています。これは $U \gg t$ のとき  $E_s = U/2 (n - m) - t \cos(\theta_{12}/2)$  となり、2つの局在モーメント間にあたかも  $J_{eff} = t \cos(\theta_{12}/2)$  の強磁性的交換エネルギーが働いているようにみなせます。これが Anderson and Hasegawa<sup>8)</sup>によって示された二重交換相互作用です。このように原子内に互いに交換結合(フント結合)する複数の自由度が存在するという状況は、定性的には強磁性に有利に働くことが期待されます。より一般的には、何らかの理由で価電子帯を構成するエネルギーバンドが複数本存在することが強磁性出現の一役を担っているようです。但し、その内の一部はエネルギー分散が小さいことが必要で、平坦バンド強磁性と呼ばれるもの場合には強磁性にとってどこまでそのバンドの分散が許されるかが詳しく調べられています<sup>16-17)</sup>。また、上の二重交換系の場合には局在スピン間の反強磁性的交換相互作用の影響<sup>14)</sup>などが検討されています。図3は6サイト鎖3電子系の二重交換系において、局在スピン間の反強磁性結合定数( $J_L$ )を変化させた場合の全スピンの変化を、厳密対角化によって調べた結果です。但し、ここでは伝導電子間にもクーロン斥力 $U$ を仮定し、 $U/J = 5$ と固定してあります。 $J_L$ の増加とともにスピンの分極が急激に減少していく様子が分かります。 $J_L$ は局在電子間に振動的にホッピング( $t_L$ とする)を許した場合に発生する実効的な相互作用( $J_L \sim 4 t_L^2 / U_L$ )とみなしますので、 $J_L$ の増加は局在単位への遍歴性の付与を意味します。実際、図3のモデ

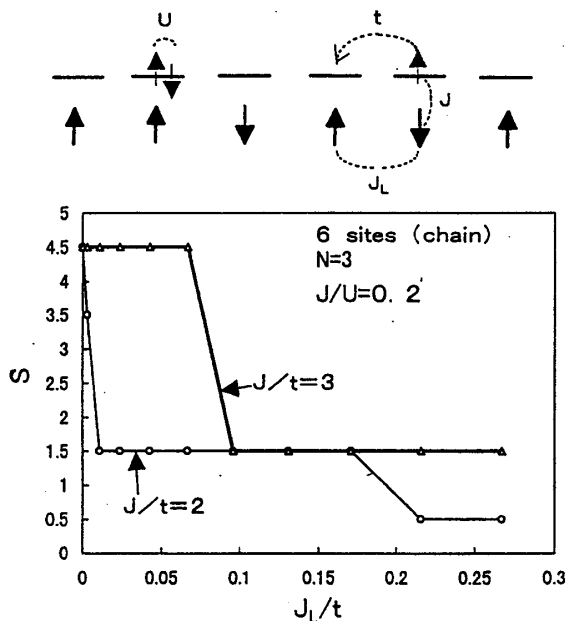


図3 6サイト鎖3電子の二重交換系(上は模型の模式図)における全スピン $S$ の $J_L$ 依存性。

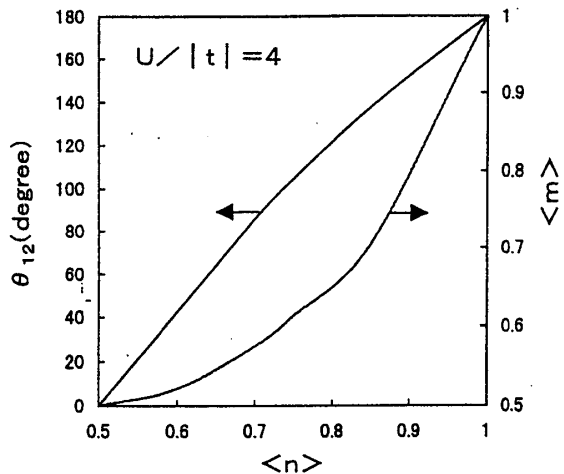


図4 2サイトでサイト当たりの電子数 $\langle n \rangle$ を仮想的に0.5から1.0まで変化させたときのサイト当たりの磁気モーメントの大きさ $\langle m \rangle$ と相対角度 $\theta_{12}$ 。(3)式から自己無撞着に求めた。

ルをフェルミオン系に対応させた2バンドハバード模型（エネルギー的に分裂させた2バンド）においても、低エネルギー側の軌道間移動積分  $t_L$  の増大は  $(4 t_L^2 / U)$  として  $J_L$  に換算すると図3とほぼ同様の結果を与えます（もちろんパラメータの範囲に依りますが）。従って、不対電子を抱えている（電子相関が大きい）軌道間での電子移動はどうしても反強磁性的配列を促すことがわかります。これは強磁性配列による運動エネルギーの増大を避ける（パウリ原理のためより高い電子状態に移らざるを得ない）ためと解釈することもできます。一連のLieb<sup>1)</sup>, Mielke<sup>2)</sup> および Tasaki<sup>3)</sup> 等による平坦（に近い）バンド強磁性ではこの運動エネルギーの増大が0（に近い）という状況が、最初から局在準位を”手で”準備しなくても実現されているわけです。これは平均場理論の言葉でいえば、 $U=0$  でない限り Stoner 条件がいつも完全に満足された状況が作られているということになります。

さて、話を再び2サイトの平均場近似の話題に戻しましょう。（3）式で電子を2個にした場合には、基底状態は  $\theta_{12} = \pi$  でエネルギーが最小になることが示され、更に仮想的に電子数が1と2の中間の端数が許されるとすると  $\theta_{12}$  は0と $\pi$ の間の値を取ります。図4はサイト当たりの電子数  $\langle n \rangle$  に対して、2つのサイトの磁気モーメント  $\langle m \rangle$  とその相対角度を（3）式から（2）式の最後の定数項も考慮して）自己無撞着に求めた結果です。電子数がhalf-filled ( $\langle n \rangle = 1$ ) に近づくとともにスピンの相対角度が大きくなっていくのがわかります。この結果は定性的には  $\langle m \rangle$  を別の自由度（二重交換系に対応）と考えた場合でも同じです。

一般の場合にもキャリア数の変化によって系が反強磁性状態から強磁性状態へ移る過程でスピンの spiral 構造などの non-collinear 構造をとることが期待されます。本セミナーでこのような構造について詳しく触れる余裕がありませんが、実際に計算をしようという方のために、以下にその考え方だけ簡単に説明したいと思います。

#### 4. 複雑な (non-collinear) 磁気構造の取り扱い

一般に、スピンの方向がサイト毎に異なる場合、サイト毎にスピンの向いている方向を  $z$  軸に設定しておく方が便利です。これはサイト毎に

$$\begin{bmatrix} c_{i\uparrow} \\ c_{i\downarrow} \end{bmatrix} = U(\theta_i, \phi_i) \begin{bmatrix} d_{i\uparrow} \\ d_{i\downarrow} \end{bmatrix} \quad (14)$$

なる変換を施すことで実現されます。ここに、 $U(\theta_i, \phi_i)$  はスピン  $1/2$  の座標回転行列で

$$U(\theta_i, \phi_i) = \begin{bmatrix} e^{-i\phi/2} \cos(\theta_i/2) & -e^{-i\phi/2} \sin(\theta_i/2) \\ e^{i\phi/2} \sin(\theta_i/2) & e^{i\phi/2} \cos(\theta_i/2) \end{bmatrix} \quad (15)$$

で与えられます。実は（12）式の第3項の行列部分はこの  $U$  を用いて  $U \sigma_z U^\dagger$  と表されるもののなのです。従って、（14）式の変換はこのスピンに依存したポテンシャル項を対角化するユニタリー変換ということになります。（14）式の変換により（3）式は

$$H_{MF} = - \sum_{ij} \sum_{\sigma\sigma'} t_{ij}^{\sigma\sigma'} d_{i\sigma} + d_{j\sigma'} + \sum_i \sum_{\sigma} v_i d_{i\sigma} + d_{i\sigma} - \sum_i \frac{U}{2} m_i (d_{i\uparrow} + d_{i\uparrow} - d_{i\downarrow} + d_{i\downarrow}) \quad (16)$$

となります。ここに、

$$t_{ij}^{\sigma\sigma'} = t_{ij} \times \begin{cases} \cos(\theta_{ij}/2) \exp(i\alpha_{ij}^{\sigma\sigma'}), & \sigma = \sigma' \\ \sin(\theta_{ij}/2) \exp(i\alpha_{ij}^{\sigma\sigma'}), & \sigma \neq \sigma' \end{cases} \quad (17)$$

$$\cos \theta_{ij} \equiv \cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j)$$

$$\alpha_{ij}^{\sigma\sigma'} \equiv \begin{cases} \pm \tan^{-1} \frac{\cos((\theta_i + \theta_j)/2) \sin((\phi_i - \phi_j)/2)}{\cos((\theta_i - \theta_j)/2) \cos((\phi_i - \phi_j)/2)} & + \text{ for } \uparrow \uparrow \\ & - \text{ for } \downarrow \downarrow \\ \pm \tan^{-1} \frac{\sin((\theta_i + \theta_j)/2) \sin((\phi_i - \phi_j)/2)}{\sin((\theta_i - \theta_j)/2) \cos((\phi_i - \phi_j)/2)} & + \text{ for } \downarrow \uparrow \\ & - \text{ for } \uparrow \downarrow \end{cases} \quad (18)$$

(16) 式第3項のスピンの依存したポテンシャル項は確かに、 $i$  サイトでのスピン分極の方向 ( $z$  軸) に沿った座標系で記述され、 $x$ ,  $y$  成分は消えていることがわかります。但し、計算が self-consistent になっていない場合には  $m_i$  は単に  $\langle d_{i\uparrow} + d_{i\uparrow} \rangle - \langle d_{i\downarrow} + d_{i\downarrow} \rangle$  ではありませんので注意を要します。これについては後述します。何れにしろ、スピンに依存したポテンシャルが、このように  $\uparrow$  スピン、 $\downarrow$  スピンの対角成分のみで記述されたかたちは、局所スピン密度汎関数法 (LSD) の基で求められた muffin-tin ポテンシャルを用いるようなバンド計算には大変都合が良いことなのです。というのは、LSD の基でせっかく muffin-tin 球内での各スピンの波動関数が得られるわけですから、バンド計算のポテンシャル項のところで (3) 式のようにスピンの非対角成分を評価しなければならないという状況は精度のうえでもあまり好ましいことではないわけです。一方で、このようにスピンの  $z$  軸をサイト毎に別々に取ったことのしわ寄せは全て (16) 式の第一項にかぶせられます。即ち、各サイト間の座標軸の関係が (17) 式の  $t_{ij}$  に掛かる係数に反映されるわけです。ここで、 $\theta_{ij}$  は  $i$  サイトと  $j$  サイトの磁気モーメントの相対角度、 $\alpha_{ij}^{\sigma\sigma'}$  は  $i$ ,  $j$  サイトのスピン座標回転行列  $(U_i^\dagger U_j)_{\sigma\sigma'}$  の位相部分であり、場の理論の言葉を借りるとゲージ場と呼ばれるものに対応しています<sup>19)</sup>。KKR法やASW法あるいはLMT法のように球面波を基底関数に用いるバンド計算では  $t_{ij}$  は構造因子 (Koster-Slater parameter に対応) と呼ばれるものに対応するので、これに (17) 式の係数を掛けてさえおけばよいことになります。更に、unit cell 内での non-collinear 構造に加えて、cell 間でのスピン配置が spiral になっている場合には、より一般的に  $t_{ij}$  を次のように変換します<sup>19)</sup>。

$$t_{mn}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{Q}) = t_{mn} (U^\dagger(\theta_i, \phi_i) P^\dagger(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_m/2) P(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n/2) U(\theta_j, \phi_j))_{\sigma\sigma'} \quad (19)$$

ここに、



$$P(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n/2) = \begin{bmatrix} \exp(-\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n/2) & 0 \\ 0 & \exp(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n/2) \end{bmatrix} \quad (20)$$

であり、 $\mathbf{Q}$ は spiral 構造の波数ベクトル、 $\mathbf{R}_n$ は  $n$  番目の unit cell の位置ベクトル、 $i, j$  はそれぞれ  $m, n$  番目の cell 内における原子位置です。このような変換を施しておけば、長周期にわたる spiral 構造も結晶の周期性だけを考慮したバンド計算で表現できることになります。但し、上で述べましたように、各サイトの磁気モーメントの方向 ( $\theta_i, \phi_i$ ) は自己無撞着に決めるべき量で、初期値として与えた方向とそれから得られた結果は必ずしも一致しません。それは、一般には  $\langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle \neq 0$  のためであり、それが故に (16) 式中の  $m_i$  は  $\langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle - \langle d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\uparrow} \rangle$  からずれるわけです。そこで、各計算のループ毎に磁気モーメントをモニターする必要があります。これは即ち、元の基底 (系のグローバル座標で定義) でみた方向ですから  $d_{i\sigma}$  で記述された基底でみてわかりません。そこで、(6) 式で定義された  $\sigma_{ix}, \sigma_{iy}, \sigma_{iz}$  に対して (14) 式を用い、

$$\begin{aligned} \sigma_{ix} &= 2 \operatorname{Re} \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle \\ &= 2 \cos \phi_i (\sin \theta_i (\langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle - \langle d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\uparrow} \rangle) / 2 + \cos \theta_i \operatorname{Re} \langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle) \\ &\quad - 2 \sin \phi_i \operatorname{Im} \langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle \\ \sigma_{iy} &= 2 \operatorname{Im} \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle \\ &= 2 \sin \phi_i (\sin \theta_i (\langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle - \langle d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\uparrow} \rangle) / 2 + \cos \theta_i \operatorname{Re} \langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle) \\ &\quad + 2 \cos \phi_i \operatorname{Im} \langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle \\ \sigma_{iz} &= \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle - \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle \\ &= \cos \theta_i (\langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\uparrow} \rangle - \langle d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle) - 2 \sin \theta_i \operatorname{Re} \langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle \end{aligned} \quad (21)$$

を求め、これからスピンの大きさ  $m_i$  と方向を決めて再び (16) 式に代入します。そして、解が self-consistent になったとき (磁気モーメントの方向が ( $\theta_i, \phi_i$ ) と一致したとき)、

$\langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle$  は消えて、(21) 式より  $(\sigma_{ix}, \sigma_{iy}, \sigma_{iz}) = m_i (\cos \phi_i \sin \theta_i, \sin \phi_i \sin \theta_i, \cos \theta_i)$ 、 $m_i = \langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle - \langle d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\uparrow} \rangle$  となることがわかります。

しかし、この段階では結晶軸に対するスピンの角度は決定されません。スピンの方向と結晶軸とはスピン軌道相互作用を通してはじめて関係づけられます。このためには実際に原子軌道の縮退 (磁気量子数) を考慮しなければなりません。これでやっと任意のスピン構造を表現できるわけですが、当然自己無撞着な解がいつも基底状態とは限りませんので、最終的には対称性を考慮して様々なスピン構造で計算を実行し全エネルギーを比較する必要があります。ここで、(3) 式以降で無視した (2) 式の最後の定数項が意味を持ってきます。この項は  $\sum_i (m_i^2 - n_i^2) / 4$  ( $= -\sum_i \langle d_{i\uparrow}^\dagger d_{i\downarrow} \rangle \langle d_{i\downarrow}^\dagger d_{i\uparrow} \rangle$ ) と書かれますので、これを求めてエネルギーに加えておけばいいわけです。

ここで実際の数値計算の例を示しましょう。図5は  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  という反強磁性の Mn 規則合金において候補として考えられる主な反強磁性スピン構造を示したものです。(a) は collinear 構造、(b), (c) は non-collinear 構造で、中性子回折の実験によると Mn モーメントは (c) の構造をとり、 $1.17 \mu_B$  の大きさを持つことが報告されています<sup>20)</sup>。上記の手続きをバンド計算 (LMT0-ASA 法) に適用し、LSD の基で電子構造を計算してみます。(a) の構造は (b), (c) に比べて

95(meV/unit cell)ほどエネルギーが高い状態にあり、確かに non-collinear 構造が安定であることがわかります。しかし、(b)と(c)ではスピンの相対角度が同じであるため、スピン軌道相互作用(SO)を考慮しない計算((16)式に対応)では全く同じ結果を与えます。そこで、SOまで含めた計算を実行しますと、(まだ精度的に甘いのですが)(c)は(b)より更に10(meV/unit cell)ほどエネルギー的に低いという結果が得られました。但し、Mnの磁気モーメントは $2.12\mu_B$ となり、中性子回折の結果よりかなり大きい値となります。この点に関する考察は、セミナーにおいて、関連する類似の系に対する計算結果と実験結果の比較を踏まえて行います。

最後に本題につながる話として、(c)の構造における各サイトの局所状態密度を示します(図6)。-0.3 Ry 付近に山を持つGaのpバンドはGa濃度の増大(Gaと同じc面内にあるMnサイトを置

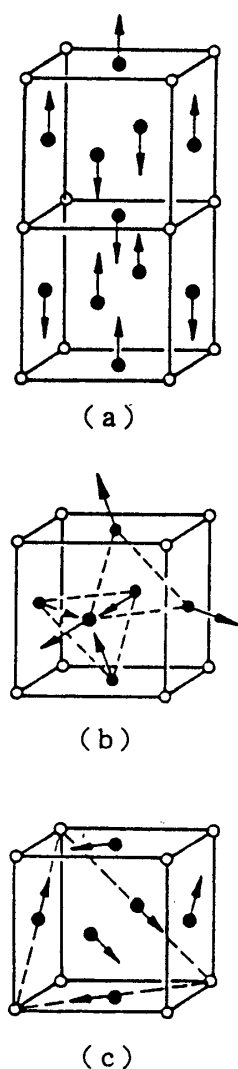


図5  $\text{Mn}_3\text{Ga}_2\text{N}$ の反強磁性状態に於いて候補となる主な磁気構造。(b)、(c)が結晶の単位胞で、矢印がMnのスピンを表す。Gaはセルのコーナーにあり、Nは体心位置にある。

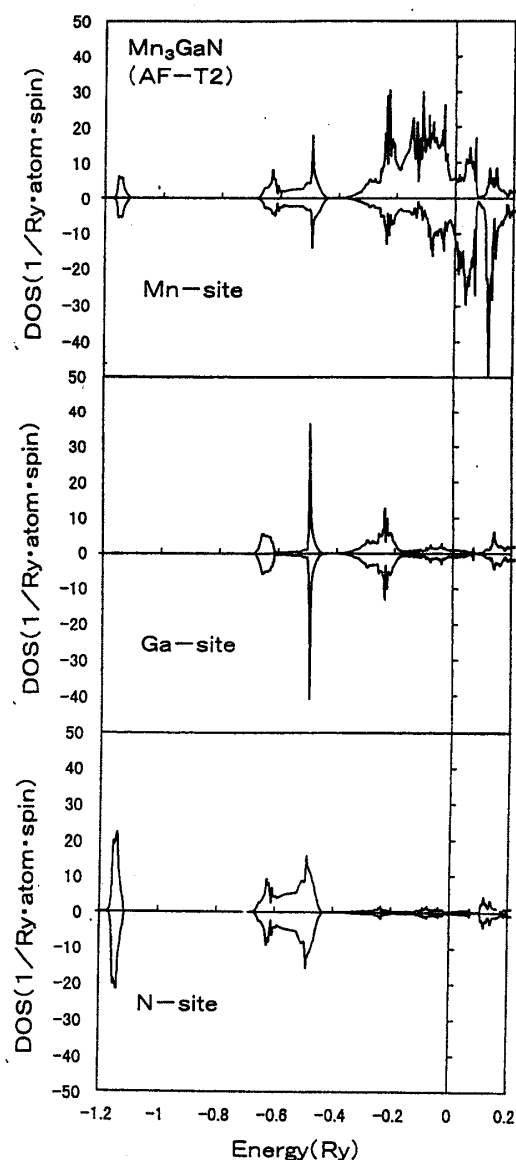


図6 図5(c)のspin構造における各サイトの局所状態密度。

換、またここからはN原子は取り除いて考えます) ) とともに広がり、Mnのdバンドとの強い混成によってMnのdバンドの一部(Gaの方を向く $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ 軌道)がシャープなピークを保ったまま広い裾を持つようになります。興味深いことにこのGa濃度の増大によって強磁性状態が安定となり、Mnモーメントは平行配列になる傾向を示します。実際、Mn:Ga = 1:1のCuAu型のMn-Gaは強磁性を示します。このGa置換による電子状態の変化が磁性とどう関わっているのか興味を持たれます。一方、GaをNiやFeあるいはPtといった遷移金属元素で置き換えた場合にはフェルミ単位付近の状態密度がさらに低下し、反強磁性状態が(少なくともMnとの組成比が1:1までは)より安定化するように見受けられます。セミナーでは更に多くの計算結果を基に、この辺の機構について様々な角度から考察を試みながら話を進めていきたいと思います(決してすっきりした話にはならないと思いますが)。

## 5. さいごに

本稿では金属強磁性の基底状態に限定して稚拙な話をしてきましたが、現行の磁性物理学の問題を考えますと、難解ではありますが大変魅力的なテーマが時を待たず次々と現れているように見受けられます。それらの問題に果敢に挑んでおられる方にとって、何一つのお役に立てる話ができなかったことを深謝し、また一方で筆者をサポートしてくださって世話人の五十嵐正敬氏(東北大科研)、有益なコメントを頂いた市村雅彦氏(日立基礎研)および望月光明氏(日立金属)に感謝しつつこの拙稿を終わらせていただきたいと思います。

## 6. 参考文献

- 1) E. H. Lieb, Phys. Rev. Lett. 62(1989)1201.; Errata 62(1989)1927.
- 2) A. Mielke, J. Phys. A24(1991)3311.
- 3) H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. 69(1992)1608.
- 4) L. M. Roth, Phys. Rev. 149(1966)306.
- 5) S. Inagaki and R. Kubo, Int. J. Magn. 4(1973).
- 6) K. Kusakabe and H. Aoki, Physica B194-196(1994)217.
- 7) C. Zener, Phys. Rev. 82(1951)403.
- 8) P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. 100(1955)675.
- 9) P. -G. de Gennes, Phys. Rev. 118(1960)141;  
K. Kubo and N. Ohata, J. Phys. Soc. Jpn. 33(1972)21.
- 10) H. Schulz, Phys. Rev. Lett. 65(1990)2462.
- 11) N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. 63(1994)3214.
- 12) H. Tsunetsugu, M. Sgrist and K. Ueda, Phys. Rev. B47(1993)8345.
- 13) T. Yanagisawa and K. Harigaya, Phys. Rev. B50(1994)9577.
- 14) M. Hamada and H. Shimahara, Phys. Rev. B51(1995)3027.
- 15) H. Tasaki, Phys. Rev. Lett. 75(1995)4678.
- 16) K. Penc, H. Shiba, F. Mila and T. Tsukagoshi, Phys. Rev. B54(1996)4056.
- 17) H. Sakamoto and K. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 65(1996)3732.
- 18) 解説として、永長直人: 物理学論文選集IV「物性物理における場の量子論」(青木秀夫、川上則雄、永長直人編)
- 19) L. M. Sandratskii, J. Phys. Condens. Matter 3(1991)8565.
- 20) D. Fruchart and E. F. Bertaut, J. Phys. Soc. Jpn. 44(1978)781.